DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012870613
WPI Acc No: 2000-042446/ **200004**
XRAM Acc No: C00-011706
XRPX Acc No: N00-032162

Recording sheet for inkjet printer which is excellent in absorption property and crack formation is suppressed - has a porous ink absorption layer containing Boehmite and polyvinyl alcohol and the process surface of base material is surface treated

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG); TOKUSHU SEISHI KK (TOSD)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 11291621	A	19991026	JP 98108623	A	19980403	200004	B

Priority Applications (No Type Date): JP 98108623 A 19980403
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11291621	A		5	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 11291621 A

NOVELTY - A recording sheet has a porous ink absorption layer containing Boehmite and polyvinyl alcohol. The process surface of the base material is surface treated by one or more kinds of paper surface treatment agent consisting of boric acid and borate.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of the recording sheet which involves coating Boehmite and polyvinyl alcohol coating liquid on the process surface to form ink absorption layer.

USE - For inkjet printer.

ADVANTAGE - The recording sheet is excellent in absorption property and the occurrence of a crack is suppressed. Coating liquid is stable and the production is increased.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－291621

(43)公開日　平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ
Ｄ２１Ｈ　19/10		Ｃ０８Ｊ　7/04	Ｈ
// Ｃ０８Ｊ　7/04		Ｄ２１Ｈ　1/34	Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数７　ＦＤ　（全　５　頁）

(21)出願番号　特願平10－108623

(22)出願日　平成10年(1998)４月３日

(71)出願人　000225049
特種製紙株式会社
静岡県駿東郡長泉町本宿501番地

(71)出願人　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目１番２号

(72)発明者　土川　圭一
静岡県駿東郡長泉町本宿501番地　特種製紙株式会社内

(72)発明者　秋山　宏介
静岡県駿東郡長泉町本宿501番地　特種製紙株式会社内

(74)代理人　弁理士　加茂　裕邦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　記録シート及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】クラックの発生がなく且つ吸収性に優れたインクジェットプリンターに好適な記録シートを得る。
【解決手段】ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上および紙表面処理剤により表面処理した基材の、該処理表面上に、ベーマイトおよびポリビニルアルコールを含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とする記録シート及びその製造方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上および紙表面処理剤により表面処理した基材の、該処理表面上に、ベーマイトおよびポリビニルアルコールを含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とする記録シート。
【請求項２】上記基材が、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上と紙表面処理剤との混合物により表面処理した基材であることを特徴とする請求項１記載の記録シート。
【請求項３】上記基材が、１段目にホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上により表面処理され、２段目に紙表面処理剤により表面処理される２回の表面処理により得られた基材であることを特徴とする請求項１記載の記録シート。
【請求項４】上記ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上がH_3BO_3換算で基材の単位面積当り０．５ｇ／m^2～１．５ｇ／m^2付着するよう表面処理された請求項１～３のいずれか１に記載の記録シート。
【請求項５】基材の表面を、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上および紙表面処理剤により表面処理し、さらに該処理表面上に、ベーマイトおよびポリビニルアルコールからなる塗工液を塗工して多孔質インク吸収層を形成することを特徴とする記録シートの製造方法。
【請求項６】上記基材の表面処理を、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上と紙表面処理剤とを混合して表面処理することを特徴とする請求項５記載の記録シートの製造方法。
【請求項７】上記基材の表面処理を、１段目にホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上により表面処理をし、２段目に紙表面処理剤により表面処理する２回の表面処理により行うことを特徴とする請求項５記載の記録シートの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、プリンター、特にインクジェットプリンターによる記録に適した記録シート及びその製造方法に関する。より具体的には、塗工紙製造時の生産管理が簡便であり、また製造された記録シートが吸収性に優れ且つクラック防止性に優れた特性を有するインクジェットプリンターによる記録に適した記録シート及びその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】例えば紙基材に対してバインダーとしてポリビニルアルコールを用いる塗工液で塗工する場合、水分が紙に吸収されてバインダーにマイグレーションが起り、バインダー力が低下し、その結果塗工層にクラックが発生する場合が多い。これら欠点を防ぐためにポリビニルアルコールの添加量を増やしたり、分子量を高くしたり、ケン化度を変更したりしてクラック防止を図る工夫が行われているが、インクの吸収性と両立させることはなかなか難しかった。
【０００３】透明で吸収性を有しない基材に対するインクの吸収性を向上させるためにアルミナ水和物からなる吸着層を設けた記録シートが提案されている（特開平２－２７６６７０号公報）。その実施例に記載のとおり、この記録シートも、バインダーとしてポリビニルアルコールが用いられるため同様のクラック発生の問題があった。また、近年、各種学会、会議室などのプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターに代わり、オーバーヘッドプロジェクターが用いられる機会が多くなっており、また印刷の分野でも、各種の印刷物や包装等の用途において、透明な印刷物が求められるようになっている。
【０００４】ところが、これらの透明なフィルムへの印字、印刷は、基材であるフィルムそれ自体に吸収性がないため、一般の紙面上に行う印刷に比べて、印刷の速度や乾燥の面で特別な配慮が必要である。
【０００５】インク吸収性が高く、且つ、クラックのない塗工層を得る方法として、フィルム上に水系の塗工液を塗工する際、アルミナ水和物を含有する調合液中にバインダーとともにホウ酸あるいはその塩を添加することによりクラックを防止する技術が提案されている（特開平７－７６１６１号公報）。この場合、塗工液に多くの成分が含まれるため、安定して塗工を行うためには、比較的厳密な条件制御が必要であり、取扱が容易でない場合があった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの事情に鑑みてなされたものであり、これまで提案された技術における以上の諸問題点を解消することを課題とするものである。すなわち本発明は、前記したような生産工程の管理について特に配慮することなく、調合液の安定性を保ちつつ、クラック防止性及び画面の均質性が保たれ、しかも吸収性に優れた記録シート及びその製造方法を提供することを目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成する記録シートであり、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上および紙表面処理剤により表面処理した基材の、該処理表面上に、ベーマイトおよびポリビニルアルコールを含有する多孔質インク吸収層を有することを特徴とする記録シートである。また本発明は、基材の表面を、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上および紙表面処理剤により表面処理し、さらに該処理表面上に、ベーマイトおよびポリビニルアルコールからなる塗工液を塗工して多孔質インク吸収層を形成することを特徴とする記録シートの製造方法である。以下、本明細書において、ホウ酸およびホウ酸

塩がらなる群より選ばれた１種以上を総称して「ホウ酸類」という。

【０００８】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基材としては、紙基材が好ましいが、他に合成紙やプラスチックフィルムを用いることもできる。紙基材を用いる場合、主原料であるパルプに加え、適宜填料、内部サイズ剤その他各種の材料からなるものが使用できる。またそれら材料の種類が限定されるものではない。

【０００９】ホウ酸類と紙表面処理剤による表面処理の手法は、ホウ酸類と紙表面処理剤ととの混合物により表面処理する方法で行うか、ホウ酸類と紙表面処理剤とを別にして、ホウ酸類による表面処理を先に行い、それに続いて紙表面処理剤による表面処理を行うことが好ましい。

【００１０】ホウ酸類および紙表面処理剤によって、紙を表面処理する方法としては、バーチカル型サイズプレス、ホリゾンタル型サイズプイス、インクラインド型サイズプレス、ゲートロール、ビルブレード等のサイズプレス装置を用いるのが好ましい。また、ロッドコーター、バーコーター、ダイコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター等の塗工機を用いて塗布することにより表面処理を行うこともできる。

【００１１】本発明の記録シートにおいては、ホウ酸類をH_3BO_3換算で基材の単位面積当り０．５ｇ／ｍ^2～１．５ｇ／ｍ^2 含むように表面処理することが好ましい。H_3BO_3換算で０．５ｇ／ｍ^{2}を下回る場合は、本発明の効果が発現されず、特に多孔質インク吸収層のクラック防止効果を完全に達成することができないおそれがあり好ましくない。またそれが１．５ｇ／ｍ^2 を上回る場合は、多孔質インク吸収層の塗工液のゲル化が速くなり、塗工層の表面性状が悪くなるおそれがあり好ましくない。また循環系の場合、塗工液が不安定になるおそれもある。さらにホウ酸類とインクとの相互作用により印字後の色調にも悪影響を与えるおそれがある。

【００１２】本発明でのホウ酸類におけるホウ酸としては、オルトホウ酸（H_3BO_3）だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等が使用できる。ホウ酸塩としてはこれらのホウ酸の水溶性の塩であるのが好ましい。その例としては具体的には$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$、$NaBO_2\cdot 4H_2O$、$K_2B_4O_7\cdot 5H_2O$、KBO_2、$NH_4B_4O_9\cdot 3H_2O$あるいはNH_4BO_2 などが挙げられる。特に、高濃度の水溶液が得られる点で四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）が好ましい。

【００１３】本発明において、紙表面処理剤とは、紙の表面に塗布することにより紙の特性を改質するための物質をいう。具体的には、表面紙力剤または表面サイズ剤をいう。表面紙力剤としては、でんぷんまたはその変成物、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子などが用いられる。表面サイズ剤としてはスチレンーアクリル系エマルジョンが用いられる。紙表面処理剤は単独または２種以上混合して用いることができる。ホウ酸類と紙表面処理剤との比率については、H_3BO_3：紙表面処理剤が重量比で９０～１０：１０～９０の範囲にあるのがよい。

【００１４】本発明の記録シートは、ベーマイトとポリビニルアルコールからなる多孔質層を有する。ベーマイトは$Al_2O_3\cdot nH_2O$（ｎ＝１～１．５）の組成式で表されるアルミナ水和物である。ベーマイトの１次粒子径は１～２０ｎｍが好ましい。ベーマイト粒子は、凝集して２次粒子を形成していてもよく、この場合の２次粒子径は１００～５００ｎｍが好ましい。ベーマイトを、基材紙に塗工して得られる塗工層は、平均細孔半径１～２０ｎｍの多孔質層であるのが好ましい。ポリビニルアルコールとしては、ケン化度９０％以上、重合度５００以上であるのが好ましい。バインダーの使用量は合成ベーマイトの５～５０％程度を採用することが好ましい。バインダーの使用量が５％未満では層強度が不十分になるおそれがあり、逆に５０％を上回るとインクの吸収性または染料の吸着性が不十分になるおそれがある。

【００１５】塗工方法としては、ホウ酸類および紙表面処理剤により表面処理した紙基材にロットコーター、バーコーター、ダイコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーターあるいはブレードコーターなどを用いて塗工するのが好ましい。塗工層の厚さについては、各プリンター等の仕様、記録に用いられるインクの種類、その溶剤の種類あるいはインク量などによって適宜選択される。

【００１６】本発明においては前記した手段を採用することにより記録シートのクラックの発生が抑制される。その特性が発現する作用機序については、ホウ酸類と紙表面処理剤とで表面処理した紙基材は、ポリビニルアルコールを含む塗工液が塗布された時、紙表面でゲル化が促進されポリビニルアルコールの紙へのマイグレーションが抑制され、かつ層内のバインダーを比較的均一に分布させることができ、その結果クラックの発生が抑制されると考えられる。

【００１７】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例により限定されないことはもちろんである。

【００１８】〈実施例１〉広葉樹晒しクラフトパルプ（ＬＢＫＰ）１００重量部を５００ｍｌＣ．Ｓ．Ｆ．に叩解し、これに白土１０重量部、内填サイズ剤（商品名「サイズパイン」、荒川化学工業製）０．３重量部、硫酸バンド２．０重量部を加えて調製した紙料を用いて、長網抄紙機を使用して、常法により坪量１２０ｇ／ｍ^2 の原紙を得た。この原紙にホウ砂（$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$）溶液をH_3BO_3換算で１．２ｇ／ｍ^2 の割合でサイ

ズプレスした。次に紙表面処理剤として酸化でんぷんとポリアクリルアミドとを重量比で１対３に混合した液を使用して上記と同様に１．２ｇ／m^2 になるようにサイズプレスを行って塗工用原紙を得た。次にベーマイト１００部と、重合度２６００、ケン化度９７％のポリビニルアルコール１０部とをとり、固形分濃度として１７重量％の塗工液を調製した。この塗工液を前記サイズプレスした原紙にバーコーターを用いて乾燥重量で２５ｇ／m^2 になるように塗工した後、乾燥して塗工紙を得た。

【００１９】〈実施例２〉上記の方法で抄紙した原紙にホウ砂と酸化でんぷんとポリアクリルアミドとを重量比で１：１に混合した液を使用してH_3BO_3換算で１．２ｇ／m^2 になるようにサイズプレスした。この原紙を用いて実施例１と同様にしてベーマイトを塗工し、塗工紙を得た。

【００２０】〈比較例〉実施例１で抄紙した原紙に対し、ホウ酸あるいはホウ酸塩はサイズプレスせずに、紙表面処理剤のみをサイズプレスした。この表面処理をした原紙に実施例１と同様にしてベーマイトを塗工し、塗工紙を得た。

【００２１】〈実施例３〉実施例１と同様にして、抄紙し、サイズプレスを行った。次にベーマイト１００部に対し、重合度２３００及びケン化度９８％のポリビニルアルコール１０部を添加して固形分濃度１７％になるように調整した。これを実施例１と同様にして塗工し、乾燥して塗工紙を得た。

〈実施例４〉実施例１と同様にして抄紙した原紙に対し、ホウ砂を０．４ｇ／m^2の量でサイズプレスを行った以外は、実施例１と同様の方法により処理して塗工紙を得た。

〈実施例５〉実施例１におけるサイズプレスの順序を紙表面処理剤、ホウ砂の順に変えた以外は実施例１と同様にして塗工紙を得た。

【００２２】《評価試験》以上の各実施例１～５及び比較例で調製した塗工紙を用いて評価用パターンをプリンターとしてセイコーエプソン（株）のＰＭ－７００Ｃを用い印字した。黒ベタについて色濃度及び比較例を標準とした場合の L*a*b*色差を測定するとともに、光学顕微鏡を用いてクラックの有無を観察した。その際、色濃度及び色差の測定は、ＧＲＥＴＡＧＳＰＭ１００－ＩＩにて行った。

【００２３】測定の結果は表１に示すとおりである。クラック性に関しては光学顕微鏡下で観察５段階表示で表しており、その評価基準は、５＝クラックが全くなく良好、４＝微細なクラックが少し観察される、３＝微細なクラックが４よりも観察される、２＝クラックが観察される、１＝多数のクラックがあり不良、としている。また表１中、符号－は色差の規準値であることを示している。

【００２４】色濃度は１．９０程度を下回ると適性な色濃度とはいえず、色差は４以下であるのが好ましいが、比較例ではクラック性の点で不適である。この点、実施例４ではクラックの点で比較例より良好である。実施例５においては色濃度の点で幾分低いが、クラック性の点で良好であり、色差の値をも加味すると、良好な結果と云える。

【００２５】実施例１～実施例３では何れの点でも良好な値を示している。すなわち色濃度は２．１３～２．２６の範囲、色差は２．５～３．８の範囲であり、またクラック性はいずれも評価５、すなわちクラックが全くなく良好であることから、いずれも画質の均質性及びクラック抑制の両特性で優れていることが分かる。

【００２６】

【表１】

	色濃度	色　差	クラック性
実施例１	２．２６	２．５	５
実施例２	２．１３	３．８	５
実施例３	２．２２	２．８	５
比 較 例	２．２９	－	１
実施例４	２．２０	１．５	２
実施例５	１．９８	５．２	５

【００２７】

【発明の効果】本発明によれば、クラックの発生のない、吸水性の良好な記録シートが得られる。その結果、特にインクジェットプリンターによる記録に好適な記録シートが提供できる。また塗工液の安定化も図れ、生産管理上の利点も得られる。

フロントページの続き

(72)発明者　横田　信行
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内